

XP-002090164

1/1 - (C) WPI / DERWENT
AN - 98-042066 504!
AP - WO97RU00172 970605 RU960110600 960605; RU960110601 960605
PR - RU960110601 960605; RU960110600 960605
TI - Production of hard diamond-type carbon coating - using plasmo-chemical deposition from stream of active particles formed by plasma super-high frequency discharge
IW - PRODUCE HARD DIAMOND TYPE CARBON COATING CHEMICAL DEPOSIT STREAM ACTIVE PARTICLE FORMING PLASMA SUPER HIGH FREQUENCY DISCHARGE
IN - DRAKIN N V; SIGOV A S; SVITOV V I; TKACHEV V I
PA - (AMTE-N) AMTEKH INT INC R
PN - WO9746484 A1 971211 DW9804 C01B31/06 Rus 015pp
- RU2099282 C1 971220 DW9832 C01B31/06 007pp
- RU2099283 C1 971220 DW9832 C01B31/06 006pp
ORD - 1997-12-11
IC - B05D3/06 ; C01B31/06 ; C23C16/26
FS - CPI;GMPI
DC - J01 L02 L03 P42
DS - AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
DN - CN JP US
AB - WO9746484 Production of hard diamond-type carbon coating is based on plasmochemical deposition of carbon from the stream of active carbon-containing particles, formed from starting carbon-containing reagent in super-high frequency plasma discharge, in electron-cyclotron resonance regime, onto substrate, and uses starting reagents in form of vapours of hydrocarbons, whose molecules contain atoms of elements with high electro-negativity, e.g. oxygen- or halogen-containing hydrocarbons (e.g. dichloromethane).
- Also claimed are (I) hard diamond-type carbon coating obtained as described above and, (II) porous filtering material consisting of porous base and hard diamond-type carbon coating as described above.
- USE - Used in production of filtering materials with controllable electrophysical properties, for use in optoelectronics and microelectronics.
- ADVANTAGE - Produced coatings have high photo- and cathode-luminescence, variable density and higher electric resistance than that of natural diamond. The coatings, free from hydrogen, are transparent within IR spectrum range and absorb light within visible spectrum range.
- (Dwg.0/6)

РСТВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро**МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)**

(51) Международная классификация изобретения⁶: C01B 31/06, C23C 16/26, B05D 3/06	A1	(11) Номер международной публикации: WO 97/46484 (43) Дата международной публикации: 11 декабря 1997 (11.12.97)
(21) Номер международной заявки: PCT/RU97/00172 (22) Дата международной подачи: 5 июня 1997 (05.06.97) (30) Данные о приоритете: 96110600 5 июня 1996 (05.06.96) RU 96110601 5 июня 1996 (05.06.96) RU (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): R. AMTEKH INTERNATIONAL, INC. [US/US]; Suite 210, 12, Bellevue, 2101-12th Avenue NE, Washington, 98004 (US). (72) Изобретатели: и (75) Изобретатели / Заявители (только для US): СВИТОВ Владислав Иванович [RU/RU]; 117133 Москва, ул. Тёплый Стан, д. 21, корп. 6, кв. 1. 8 (RU) [SVITOV, Vladislav Ivanovich, Moscow (RU)]. ТКАЧЕВ Виктор Иванович [RU/RU]; 111401 Москва, 3 Владимирская ул., д. 9, корп. 1, кв. 5 (RU) [TFKACHEV, Viktor Ivanovich, Moscow (RU)]. СИГОВ Александр Сергеевич [RU/RU]; 117393 Москва, ул. академика Пилюгина, д. 8, корп. 1, кв. 1. 91 (RU) [SIGOV, Alexander Sergeevich, Moscow (RU)]. ДРАКИН Николай Васильевич [RU/RU]; 1424432 пос. Черноголовка, Московской обл., Ногинского района, Школьный бульвар, д. 7, кв. 13 (RU) [DDRAKIN, Nikolai Vasilievich, pos. Chernogolovka (RU)]).		(74) Агент: БАТОВСКАЯ Тамара Игнатьевна; 123007 Москва, а/я 78 (RU)' [BATOVSKAYA, Tamara Ignatievna, Moscow (RU)]'. (81) Указанные государства: CN, JP, US, европейский патент (AT, BE, CH, DEE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).. Опубликована С отчетом о международном поиске. До истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений.
(54) Title: METHOD FOR FORMING CONFORMAL DIAMOND-TYPE CARBON COATINGS, HARD DIAMOND-TYPE CARBON COATING AND POROUS FILTRATION ELEMENT USING THE SAME		
(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНФОРМНОГО АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ, ТВЁРДОЕ АЛМАЗОПОДОБНОЕ УГЛЕРОДНОЕ ПОКРЫТИЕ И ПОРИСТЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ИХ ОСНОВЕ		
(57) Abstract <p>The present invention relates to a conformal diamond-type carbon coating having an amorphous structure, as well as to a method for producing the same. This method comprises conducting plasma-chemical deposition of carbon onto a substrate from a flow of carbon-containing active particles and using a microwave discharge during an electron-cyclotron resonance mode. This method uses as starting reagents purified hydrocarbon pairs, the molecules of which contain atoms of chemical elements with a high electrical negativity such as oxygen or chlorine. This method allows for large variations in the chemical composition of the coating material, especially in its hydrogen contents. The diamond-type coatings thus obtained exhibit strong photoluminescence and cathodoluminescence as well as various densities and an electrical resistance higher than the value that is characteristic of natural diamond. These coatings are free from hydrogen, IR-transparent and completely absorb the visible spectrum. The conformity of the coatings obtained according to the present method makes them useful in applications onto porous filtration materials which then acquire new properties.</p>		

Предлагается конформное алмазоподобное углеродное покрытие с аморфной структурой и способ его получения, включающий плазмохимическое осаждение углерода на подложку из потока углеродсодержащих активных частиц с помощью СВЧ-разряда в режиме ЭЦР, при этом в качестве исходных реагентов используются пары чистых углеводородов, молекулы которых содержат атомы химических элементов с высокой электроотрицательностью: например, кислород и хлор. Способ позволяет в широких пределах варьировать химический состав материала покрытия, в частности, содержание водорода. При этом получают алмазоподобные покрытия, обнаруживающие сильную фото- и катодолюминесценцию, разную плотность, электросопротивление, которых превышает величину, характерную для природного алмаза. Покрытие, свободное от водорода, прозрачно в ИК-диапазоне и полностью поглощает видимый свет. Обеспечение конформности покрытий в предлагаемом способе их получения позволяет наносить их на пористые фильтрующие материалы, которые после этого приобретают новые свойства.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах к брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KR	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри-Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Малагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
EE	Эстония	MN	Монголия	VN	Вьетнам

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНФОРМНОГО АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ, ТВЕРДОЕ АЛМАЗОПОДОБНОЕ УГЛЕРОДНОЕ ПОКРЫТИЕ И ПОРИСТЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ИХ ОСНОВЕ.

Область техники

Предполагаемое изобретение относится к углеродным алмазоподобным покрытиям и способам их получения из высокоразреженной плазмы сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР).

Алмазоподобные пленки (АПП), во многих случаях содержащие включения алмазной фазы, находят в настоящее время практическое применение благодаря своим, в первую очередь, механическим свойствам и оптическим характеристикам: твердости, износостойкости, низкому коэффициенту трения по отношению к большинству конструкционных материалов, высокой теплопроводности, малому поглощению в видимой области спектра и высокому коэффициенту преломления. В различных вариантах практического применения АПП последние выступают либо в качестве среды для реализации необходимых элементов структур и устройств микро- и оптоэлектроники, либо - как покрытия различного назначения: защитные, теплоотводящие, декоративные и т.п. Применения алмазоподобных пленок в микроэлектронике и оптоэлектронике накладывают особые требования к их электрофизическим свойствам и оптико-электрическим параметрам: электронной эмиссии, оптическим свойствам, люминесценции, электропроводности, ширине запрещенной зоны. Решающее значение для формирования структур на основе алмазоподобных пленок имеет степень их конформности (обеспечивающей точное повторение микрорельефа подложки) и возможность управления основными рабочими параметрами материала без использования других материалов (легирования, металлизации и т.д.) и сложных технологических операций (таких, как ионная имплантация, молекулярно-лучевая эпитаксия, вакуумное напыление и т.п.).

Не менее важной областью применения АПП является их использование в качестве защитных покрытий оптических устройств, работающих в различных диапазонах электромагнитного излучения, что предполагает специфические требования к оптическим свойствам материала в рабочей области спектра, в частности, например, в инфракрасном (ИК) диапазоне.

Для очистки различных жидкостей и газов от твердых частиц наиболее широко применяются методы фильтрации в различных модификациях. Технологической основой всех этих методов является фильтрующий элемент, имеющий поры с размерами, определяемыми характером выполняемой задачи. Фильтрующие элементы для очистки от крупных частиц могут изготавливаться из достаточно грубых ма-

териалов: тканей, фильтровальной бумаги и т.п. - вплоть до насыпных : материалов. В то же время одной из наиболее актуальных задач является разделение суспензий и эмульсий, при решении которой с использованием методов фильтрации требуются достаточно тонкие фильтры с размерами пор от нанометра (молекулярные мембраны) до нескольких микрон. Такие фильтрующие элементы изготавливаются в основном из полимерных, керамических и металлокерамических материалов (включая и пористые металлы). При сравнительно высокой стоимости микро-пористых фильтрующих элементов (часто называемых мембранами), срок их службы ограничен из-за механического износа и "забивания" пор мелкодисперсными загрязнениями в процессе эксплуатации.

Особое значение имеет устойчивость фильтрующего материала к механическому износу при фильтрации нефти в процессе подготовки ее к переработке. Дело в том, что технологические процессы вытеснения нефти из пластов (в основном, водой) требуют применения поверхностно-активных веществ, вызывающих эмульгирование воды и образование суспензии глинистых частиц и твердых : асфальтенов. При дальнейшей переработке нефти наличие этих примесей ставят серьезные проблемы очистки от диспергированных твердых включений, обезвоживания и связанного с ним обессоливания : нефти. Фильтры из механически прочных микро-пористых материалов оказываются незаменимыми также и в процессе очистки нефтепродуктов: топлива, смазочных масел и отработанных продуктов.

Предшествующий уровень техники

Известны многочисленные способы осаждения АПП из плазмы электрического разряда различного типа, в том числе и из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [1-3]. Для этих способов характерны расположение подложки в активной : зоне разряда (зоне ЭЦР), подача электрического смещения на подложку и рабочее давление от 1 до 2000 Па, а также высокая температура подложки (от 300 до 700°C), что существенно ограничивает круг материалов, используемых в качестве основы для нанесения покрытий. Эти ограничения связаны в первую очередь с термической нестабильностью многих материалов в указанном диапазоне температур, а также с прямым воздействием неравновесной плазмы активной зоны разряда на поверхность подложки и формируемое покрытие.

Манипулирование составом исходной газовой смеси путем введения дополнительных компонентов - достаточно распространенный способ управления технологическим режимом нанесения углеродных покрытий. Примеси выполняют различные функции: от металлоорганического катализатора [4] до химически активных га-

логенсодержащих примесей [55-7], обеспечивающих химический транспорт углерода в методах, аналогичных методу горячей нити. В этих примерах не используется СВЧ-плазма ЭЦР разряда с присущими ей вышеупомянутыми преимуществами, а точная дозировка вводимых в смесь компонентов является весьма трудной технической задачей.

Наиболее близким к предлагаемому способу получения покрытия является метод осаждения алмазоподобного углерода из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [8], при котором подложка выносится из зоны воздействия активной плазмы. Это снимает самый существенный недостаток большинства способов получения АПП, но при этом требуется дополнительная энергия, подаваемая в виде высокочастотного напряжения на подложку. Плазма создается в области выполнения условия электронно-циклотронного резонанса за счет взаимодействия СВЧ-излучения с молекулами исходного плазмообразующего газа - водорода, подаваемого непосредственно в активную зону (зону ЭЦР). Углеродсодержащий компонент подается в зону предварительно сформированного при прохождении через зону ЭЦР потока атомов, ионов и электронов. За счет вторичных процессов диссоциации и ионизации углеродсодержащие молекулы распадаются и ионизируются. Поток активных частиц за счет этого обогащается углеродом, который и образует АПП при осаждении на подложку. Метод формирования потока плазмы по этому способу требует использования водорода, а в качестве углеродсодержащего компонента исходной газовой смеси применяются газообразные углеводороды: метан, пропан, ацетилен - в результате чего углеродный материал покрытия оказывается существенно гидрогенизированным (до 20% водорода). В данном случае водород выступает не в качестве примеси к углероду, а напротив, основное вещество материала покрытия представляет собой химическое соединение углерода с водородом переменного состава.

Известны многочисленные типы АПП различного качества и состава [9-11], отличающиеся между собой по физическим свойствам в широких пределах, в зависимости от используемого варианта осаждения углерода на твердую подложку. Характерными особенностями этих пленок являются: плотность от 1500 до 2800 кг/м³, отсутствие в материале покрытия выраженной кристаллической структуры (структуры дальнего порядка), слабая фото- и катодолюминесценция, удельная электропроводность 10^{-10} - 10^{-8} См/м, энергия активации проводимости при температурах от 0 до 400°C порядка 11 эВ, ширина запрещенной зоны до 2 эВ, а также - неконформность, приводящая к сглаживанию микрорельефа поверхности подложки.

Наиболее близким к предлагаемому является твердое покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмаз-

ной фазы и не более 20% ат. водорода, полученное методом газофазного плазмохимического осаждения из СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [12]. К недостаткам данного покрытия следует отнести то, что при относительной прозрачности материала покрытия в видимой области спектра поглощение в ИК диапазоне весьма значительно из-за наличия примеси водорода.

Изложенное дает основание сделать вывод о том, что известные АПП не вполне удовлетворяют предъявляемым микроэлектроникой и оптоэлектроникой требованиям, а известные способы осаждения не позволяют получать при низкой температуре конформные алмазоподобные углеродные покрытия, не содержащие водорода, с высоким электросопротивлением, широкой запрещенной зоной, обладающие высокой термочувствительностью и позволяющие легко управлять их электрофизическими свойствами.

Раскрытие изобретения

Изобретение решает задачу создания твердого конформного алмазоподобного углеродного покрытия с аморфной структурой, позволяющего воспроизводить на его поверхности неоднородности субмикронного размера, обладающего низкой электропроводностью и высокой термочувствительностью, которое, обладая характерными для АПП высокими твердостью и плотностью, практически не содержит водорода, в результате чего прозрачно в ИК-диапазоне.

Это достигается тем, что предлагается способ получения твердого конформного алмазоподобного углеродного покрытия, включающий плазмохимическое осаждение углерода на подложку из потока углеродсодержащих активных частиц (радикалов, атомов, ионов), создаваемого из исходных углеродсодержащих реагентов с помощью СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса. При этом подложку выносят из зоны воздействия активной плазмы, а осаждение ведут, используя в качестве исходного реагента пары чистых углеводородов, молекулы которых содержат атомы химических элементов с высокой электроотрицательностью (кислорода, хлора и т.п.).

Другим объектом изобретения является твердое конформное алмазоподобное углеродное покрытие с аморфной структурой, содержащее включения алмазной фазы, в котором алмазоподобный материал представляет собой чистый углерод, то есть, индивидуальное простое вещество. Предлагаемое покрытие обладает высокой твердостью и плотностью, практически непрозрачно для света видимого диапазона.

а в ИК-диапазоне не обнаруживает значительного поглощения в области длин волн от 2 до 25 мкм.

Высокая конформность покрытия позволяет получить пористый материал с модифицированными свойствами, например, с повышенной износостойкостью. Поэтому третьим объектом изобретения является пористый фильтрующий материал в котором, на пористую основу нанесено твердое конформное алмазоподобное углеродное покрытие, полученное в соответствии с п.1, обладающее высокой механической прочностью и гидрофобностью.

Предлагаемый способ заключается в нанесении углеродного покрытия из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР за счет плазменного разложения паров углеводородов, содержащих углерод, водород и электроотрицательные компоненты, при давлениях в рабочей камере, не превышающих 1 Па, на подложку, расположенную вне зоны ЭЦР, при плотностях потока СВЧ-мощности от 2 до 50 кВт/м² (в традиционно используемых единицах - от 0,2 до 5 Вт/см²). Режим ЭЦР достигается в плазме СВЧ-разряда в магнитном поле. При использовании СВЧ-излучения частотой 2,45 ГГц в тех точках, где магнитная индукция составляет 875 Гс, частота циркуляции электрона вокруг направления магнитного поля совпадает с частотой СВЧ-излучения, вследствие чего электроны начинают разгоняться до сверхтермических энергий. Это и есть условия возникновения электронно-циклотронного резонанса. Требуемая конфигурация магнитного поля создается путем помещения СВЧ-волновода (он же является плазмотроном) внутрь специально рассчитанного соленоида. Положение зоны, для которой выполняется условие возникновения ЭЦР, определяется параметрами соленоида и контролируется непосредственными измерениями магнитной индукции при наладке технологической камеры. Для эффективного инициирования СВЧ-разряда необходимо, чтобы зона ЭЦР совпадала с пучностью стоячей электромагнитной волны. Размещение подложки в зоне ЭЦР изменяет условия горения разряда. Кроме того, в зоне ЭЦР возникает область активной плазмы с высокоэнергетичной электронной компонентой, взаимодействие которой с поверхностью подложки существенно снижает скорость роста углеродной пленки и резко изменяет ее свойства. Поэтому подложку выносят из зоны ЭЦР. Подобное пространственное разделение зоны плазмообразования (возбуждения, разложения и ионизации газа) и области формирования покрытия устраняет прямое воздействие высокоэнергетичной электронной компоненты на поверхность подложки и формируемого покрытия и защищает подложку от интенсивного электромагнитного излучения (за счет экранирования подложки зоной разряда). Увеличение расстояния подложки от зоны ЭЦР приводит к выравниванию радиальных градиентов потока к

моменту взаимодействия активных частиц с ее поверхностью и снижению температуры подложки в процессе нанесения пленки. При этом, однако, скорость роста пленки уменьшается вследствие: релаксации активных частиц как на стенках реактора, так и при взаимных соударениях до достижения поверхности подложки. Присутствие в исходных реагентах компонентов, содержащих атомы активных неметаллов (химических элементов с высокой электроотрицательностью) приводит к резкому падению концентрации свободных электронов, что способствует осаждению качественной конформной углеродной пленки. Расстояние от зоны ЭЦР, на котором должна быть размещена подложка для получения заданного режима осаждения углерода, зависит от линейной скорости потока активных частиц и кинетики релаксационных процессов. Определение этого расстояния в общем случае требует решения сложной кинетической задачи с учетом процессов диффузии реагентов в радиальном направлении, рекомбинации активных частиц в объеме и принудительного массопереноса в направленном потоке: активных частиц от зоны ЭЦР к подложке. Важно, однако, что спад скорости роста пленки сопровождается повышением равномерности ее осаждения и ростом конформности. Прямые опыты показали, что при использовании низких давлений ($0.01-1$ Па) расстояние подложки от зоны ЭЦР может достигать десятков сантиметров, тем не менее пленка растет с заметной скоростью.

Описанный способ создания потока активных частиц позволяет: использовать в качестве рабочего исходного реагента не смеси, а пары различных чистых углеводородов. С тем, чтобы снизить концентрацию в потоке свободных электронов и управлять составом материала углеродного покрытия за счет химических реакций углерода и водорода с атомами элементов с высокой электроотрицательностью, нами применены различные кислородсодержащие углеводороды. Качественные оптически прозрачные и конформные покрытия получены с использованием ацетона (атомное соотношение $C:H:O = 3:6:1$) и пропанола-2 (атомное соотношение $C:H:O = 3:8:1$). Вместе с тем, присутствие в плазме атомов химических элементов с высокой электроотрицательностью, способных эффективно химически связывать водород, позволяет избежать гидрирования материала углеродного покрытия. Для решения этой задачи нами применены различные хлорированные углеводороды. Установлено, что при использовании дихлорметана (атомное соотношение $C:H:Cl = 1:2:2$) удается получить алмазоподобный углеродный материал, не содержащий водорода.

Краткое описание фигур

Фиг. 1. Фотолюминесценция с углеродных покрытий, полученных из плазмы ЭЦР-разряда.

5 Фиг. 2. Спектры катоддолюминесценции углеродного покрытия и алмазного композита.

Фиг. 3. Рамановский спектр безводородного углеродного алмазоподобного покрытия.

Фиг. 4. ИК-спектры углеродных покрытий.

10 Фиг. 5. Температурная зависимость электропроводности углеродных пленок и природного алмаза.

Фиг. 6. Электронная микрофотография поперечного скола образца углеродного алмазоподобного покрытия на кремнии.

Вариант осуществления изобретения

15 Предлагаемый способ использован для получения серии пробных образцов покрытий на кремнии, оптических стеклах и пористых металлокерамических мембранах (см. пример D). Подложка закреплялась на подвижном подложкодержателе, обеспечивающем осевое перемещение подложки в пределах технологического объема установки. Установка герметизировалась и откачивалась до давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. В
20 систему подавался рабочий газ - пары ацетона (пример А), изопропанола (пример В) или дихлорметана (пример СС) - с таким расходом, чтобы обеспечивалось давление 0.3 Па при постоянной скорости откачки. Этим создавались условия для организации направленного потока частиц через зону ЭЦР к подложке и далее - к системе откачки. Затем зажигали СВЧ-разряд. Перемещением подложкодержателя устанавливали подложку на выбранном расстоянии. Достигнутая при варьировании условий
25 эксперимента на расстоянии подложки от зоны ЭЦР 65 мм скорость роста пленки составляет в общепринятых единицах 6 мкм/час (против 1-2 мкм/час для известных способов - аналогов)).

30 Полученные описанным способом покрытия исследованы методами рамановской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с использованием метода Фурье (Фурье-ИК-спектроскопии), катоддолюминесценции, оптической спектроскопии в видимом и УФ диапазонах, а также измерений температурной зависимости электропроводности.

Известно, что общепринятым признаком наличия в АПП алмазной фазы служит пик рамановского рассеяния при 1332 см^{-1} , но в примерах А и В этот пик выделить на фоне сильнейшей фотолюминесценции не удастся. Такой же эффект наблюдается для покрытия, полученного по способу-прототипу [8]. Следует, однако, отметить, что для нашего покрытия люминесценция необычно высока. На фиг. 1. представлены спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) алмазоподобных покрытий, типичных для известных способов нанесения - аналогов (1а) и двух покрытий, полученных по описанной выше технологии (1б и 1в). Интенсивности спектров приведены к сравнимым условиям измерений. Данные показывают, что углеродные покрытия, полученные предлагаемым способом, обнаруживают настолько сильную фотолюминесценцию, что собственно линий комбинационного рассеяния наблюдать не удастся (примечательно, что для спектра 1в интенсивность в $2.5 \cdot 10^6$ раз превышает типичный природный уровень спектра 1а). Индикатором наличия в покрытии алмазного углерода могут служить данные катодоллюминесценции (фиг. 2). Спектр катодоллюминесценции исследованного алмазоподобного покрытия имеет пик, совпадающий по положению с пиком катодоллюминесценции в спектре алмазного композита, приведенном для сравнения (ср. фиг. 2а и 2б).

На фиг. 3. представлен спектр комбинационного рассеяния (рамановский спектр) покрытия, полученного по описанной технологии при давлении 0.3 Па из плазмы паров дихлорметана (пример С). В спектре наблюдается характерная для АПП полоса при 1570 см^{-1} , но проявляется и пик при 1317 см^{-1} . Известно, для чистого алмаза характерен пик рамановского рассеяния при 1332 см^{-1} , ориентированный графит (G-графит) дает полосу при 1380 см^{-1} . Приведенные данные качественно показывают наличие sp^3 -гибридизованного углерода (характерного для алмазной фазы) в полученном материале углеродного покрытия. Оценивать соотношение количеств "алмазного и неалмазного углерода" по рамановским спектрам АПП из соотношения пиков при 1317 и 1570 см^{-1} , как это зачастую делается в литературе, не вполне корректно в силу физических причин дискуссионного характера, которые здесь подробно обсуждать не представляется возможным. Соотношение, которое получается из данных фиг. 3., показывает, что процент sp^3 -гибридизованного углерода в материале покрытия составляет около 45%. Однако, этот процент не является однозначным показателем концентрации алмазной фазы: точное ее значение этим способом определить невозможно.

Состав получаемого углеродного покрытия контролировался методом Фурье-ИК-спектроскопии. Соответствующие спектры приведены на фиг. 44. Представлен

участок спектра, в котором располагаются полосы поглощения основных функциональных групп, содержащихся в материале углеродного покрытия. Данные показывают, что в получаемых из дихлорметана покрытиях (пример С), в отличие от типичных АПП (примеры А и В), отсутствуют функциональные группы CH_2 , CO и OH , что приводит к отсутствию заметного поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм, традиционно используемому для детектирования ИК-излучения. Пропускание в видимой области практически отсутствует, поэтому получаемое покрытие можно условно назвать черным. Гравиметрические измерения показали, что плотность алмазоподобного материала покрытия в примере С составляет около 2900 кг/м^3 (графит имеет плотность 2150 кг/м^3 , алмаз - 3300 кг/м^3). Измерения твердости углеродных покрытий осложнены тем, что они имеют недостаточно хорошую адгезию к большинству конструкционных материалов. Нам удалось, используя специальные методы улучшения адгезии, не являющиеся предметом описываемого изобретения, получить данные по прочностным характеристикам нанесенных покрытий при механическом нагружении. Метод позволяет оценить нижнюю границу величины твердости материала покрытия, определяемую механической прочностью подложки. Полученные для покрытий на твердсплавных материалах данные свидетельствуют о том, что твердость получаемого описываемым способом из СВЧ-разряда в режиме ЭЦР алмазоподобного покрытия превышает 25 ГПа .

По величине края оптического поглощения покрытия из данных оптической спектроскопии определена ширина запрещенной зоны образующего его углеродного материала. Она достигает 33.5 эВ . Такая ширина запрещенной зоны позволяет рассчитывать на получение синего свечения в оптоэлектронных устройствах на базе полученных алмазоподобных покрытий. Проблема же создания синего светоизлучающего элемента на сегодняшний день - одна из острейших в оптоэлектронике.

Температурная зависимость удельной электропроводности полученного алмазоподобного покрытия представлена на фиг. 5 (а и б). Для сравнения на фиг. 5в приведены данные для природного алмаза. Видно, что алмазоподобное покрытие при комнатной температуре имеет электропроводность 10^{-14} См/м , на порядок ниже, чем алмаз, и на несколько порядков ниже, чем алмазоподобные покрытия-аналоги (фиг. 5г). При этом наиболее важно, что в области $350-450^\circ\text{C}$ наблюдается резкое возрастание электропроводности (на 11 порядков величины!) с температурным коэффициентом более 10^8 К^{-1} . Учитывая, что для алмаза эта величина не превышает 10^6 К^{-1} (такие же величины характерны и для АПП, полученных по способам-аналогам - фиг. 5г), можно легко подсчитать, что температурный коэффициент электропроводности покрытия, полученного по предлагаемому способу, превышает значение для

алмаза более, чем на два порядка. Это дает возможность использовать полученный углеродный материал в качестве регистрирующей среды для теплового излучения.

Данные, приведенные на фиг. 5 (а и б), показывают, что после нагрева покрытия выше 450°C электропроводность ее возрастает до 0,01 См/м необратимо. Это дает возможность управления электрофизическими параметрами полученного углеродного материала в широких пределах, применяя достаточно мягкие тепловые воздействия, например, с помощью лазерного луча небольшой мощности. Такая возможность открывает перспективы применения дешевой и простой лазерно-лучевой литографии для формирования в материале полученного покрытия пассивных, а возможно, и активных структур - элементов микроэлектронного устройства.

Электронная микрофотография поперечного скола подложки с алмазоподобным покрытием, нанесенным по предлагаемому способу, представлена на фиг. 6. На фотографии четко продемонстрирована высокая конформность пленки: субмикронная царапина на поверхности подложки воспроизводится на поверхности десятимикронной пленки практически без искажений. Это показывает возможность с высокой точностью переносить микрорельеф подложки на поверхность покрываемого покрытия, что крайне важно для применений, например, в области технологии формирования рабочих структур - элементов микроэлектроники.

Такая высокая конформность покрытия приводит к мысли нанести его на пористый материал с тем, чтобы модифицировать его свойства, в первую очередь - износостойкость. Предлагается фильтрующий материал, на который нанесена алмазоподобная пленка АПП, обладающая высокой механической прочностью и, кроме того, гидрофобностью. При этом с использованием метода осаждения АПП из плазмы СВЧ-разряда удастся добиться образования тонкопленочного алмазоподобного покрытия не только на видимой поверхности, но и внутри микропор. В результате фильтрующий элемент, изготовленный из пористого материала с АПП, приобретает высокую устойчивость к механическому износу. Более того, высокая гидрофобность покрытия обеспечивает дополнительный технический эффект, в ряде случаев могущий иметь решающее значение: пропуская неполярные жидкости (например, нефть и нефтепродукты), фильтр с таким элементом способен задерживать и отделять эмульгированную в них воду.

В качестве примера пористого фильтрующего материала рассматривается следующее.

Для металлических мембран из нержавеющей стали нанесение углеродного пленочного покрытия, полученного из CH_2Cl_2 (пример D), снижая на 20% общее пропускание мембраны, в то же время заметно уменьшает пропускание по воде и

практически на порядок увеличивает износостойкость мембраны. (Сравнительные характеристики пористого фильтрующего материала приведены в таблице 1.

Таблица 1.

5 Сравнительные характеристики мембран из пористого фильтрующего материала.

Параметры мембран	Без покрытия	С покрытием 1	Относит. Изменение (+/-), %
Максимальный диаметр пор D_{\max} (мкм)	2,6	2,27	-12,692
Средний диаметр пор $D_{\text{ср}}$ (мкм)	1,9	1,64	-13,684
Пропускание воды при избыточном давлении в 2 атмосферы $Q_{H_2O} (\Delta P=2 \text{ атм})$ (л/м ² ·час)	38 000	21 300	43,95
Истирание (унос материала) (мг/см ²)	20	2	90
Газопроницаемость (%)	100	80	-20

Кроме того, для металлических мембран из нержавеющей стали с рутиловым покрытием (двухслойных мембран), имеющих меньший, чем у чисто металлических, размер пор, нанесение покрытия приводит к более сильному изменению некоторых характеристик. Так нанесение на них пленочного покрытия из SnH_2Cl_2 (пример Е) приводит к снижению пропускания по воде практически до нуля при избыточном давлении более чем в 3 атмосферы. При этом снижение общего пропускания мембраны остается, как и для однослойных чисто металлических мембран, в пределах 15...20%. Также наблюдается увеличение на порядок износостойкости мембраны. Сравнительные характеристики пористого фильтрующего материала, полученного заявляемым способом, приведены в таблице 2.

Из анализа данных, приведенных в таблицах 1 и 2, видно, что пористый фильтрующий материал обладает повышенной износостойкостью. Кроме того, его применение приводит к снижению пропускания воды, в то время как пропускание по остальным компонентам (общее пропускание) снижается менее, чем на четверть.

Влияние пленочного покрытия на пропускание мембраной воды существенно усиливается при снижении среднего размера пор фильтрующего материала.

Таблица 2.

5 Сравнительные характеристики мембран из пористого фильтрующего материала.

Параметры мембран	Без покрытия	С покрытием	Относит. Изменение (+/-), %
Максимальный диаметр пор D_{\max} (мкм)	—*	0.8	
Средний диаметр пор $D_{\text{ср}}$ (мкм)	0.1	менее 0.09	более -10
Пропускание воды при избыточном давлении в 0.5 атмосферы $Q_{\text{H}_2\text{O}} (\Delta P=0.5 \text{ атм})$ (л/м ² · час)	2 500	не обнаружено	100
Пропускание воды при избыточном давлении в 3 атмосферы $Q_{\text{H}_2\text{O}} (\Delta P=3 \text{ атм})$ (л/м ² · час)	—*	не обнаружено	—*
Истирание (унос материала) (мг/см ²)	70÷110	7	90 ÷ 93.64
Газопроницаемость (%)	100	85	-15

* Параметр не определялся.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Kawarada et al., Large Area Chemical Vapor Deposition of Diamond Particles and Films Using Magneto-Microwave plasma, Jap. Journ. of Appl. Phys., 1987, V. 26, No 6, p. 1032.

5 2. Заявка Японии No 4-329879, кл. C23C 16/26, C01B31/006, C23C16/50, H01L21/205, Pat. Abstr. of Jap., 1993, V. 17, No 1990.

3. Dusek et al. Influence of Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma on Growth and Properties of Diamond-like Carbon Films Deposited onto r.f. biased Substrates, Diamond and Related Mater., 1993, No 2, p. 397.

10 4. Патент США No. 48711581, кл. B05D 3/06, 1989.

5. Patents Abstracts of Japan, C-1136, 1993, Vol. 17, No. 655.

6. Int. Appl. Published under PCT, WO 92/19791, PCT/US92/03570, 1992.

7. Int. Appl. Published under PCT, WO 96/02685, PCT/GB95/01680, 1996.

8. Патент США No. 54277827, кл. B05D 3/06; C23C 16/26, 1995.

15 9. Dusek and J. Musil. Microwave Plasmas in Surface Treatment Technologies. Czech. J. Phys., 1990, No 11, p. 1193.

10. Yoshikawa, N. Nagai, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani. Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films. Proc. Jap. New Diamond Forum, Kobe, Japan, 1988, P3-20.

20 11. Meyerson, F.W. Smith. Electrical and Optical properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films, J. Non-Cryst. Sol., 1980, No 35/36, p. 435.

12. Патент США No 49335303, кл. B32B 9/00; B05D 3/06, 1990.

Формула изобретения

1. Способ получения твердого конформного алмазоподобного углеродного покрытия, включающий плазмохимическое осаждение углерода из потока углерод-содержащих активных частиц, формируемого в плазме СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса из исходного углеродсодержащего реагента на подложку, вынесенную из активной зоны плазмы, отличающийся тем, что в качестве исходных реагентов используют пары чистых углеводородов, молекулы которых содержат атомы химических элементов с высокой электроотрицательностью.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента используют пары кислородсодержащих углеводородов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента используют пары галогенсодержащих углеводородов.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента используют пары дихлорметана.

5. Твердое конформное : алмазоподобное углеродное покрытие : на основе алмазоподобного материала, полученное по п. 1 и пп. 2- 4, отличающееся тем, что оно имеет аморфную структуру, содержит включения алмазной фазы, а алмазоподобный материал представляет собой чистый углерод.

6. Твердое конформное : алмазоподобное углеродное покрытие : по п. 5, отличающееся тем, что оно обнаруживает люминесценцию в видимом диапазоне света.

7. Твердое конформное : алмазоподобное углеродное покрытие по п. 5, отличающееся тем, что оно обладает электросопротивлением, превышающим электросопротивление природного алмаза и имеет анамальную температурную зависимость электросопротивления.

8. Твердое конформное : алмазоподобное углеродное покрытие по п. 5, отличающееся тем, что оно прозрачно в ИК-диапазоне от 2 до 25 мкм.

9. Пористый фильтрующий материал, отличающийся тем, что он имеет пористую основу, на которой нанесено твердое конформное алмазоподобное углеродное покрытие по п.1.

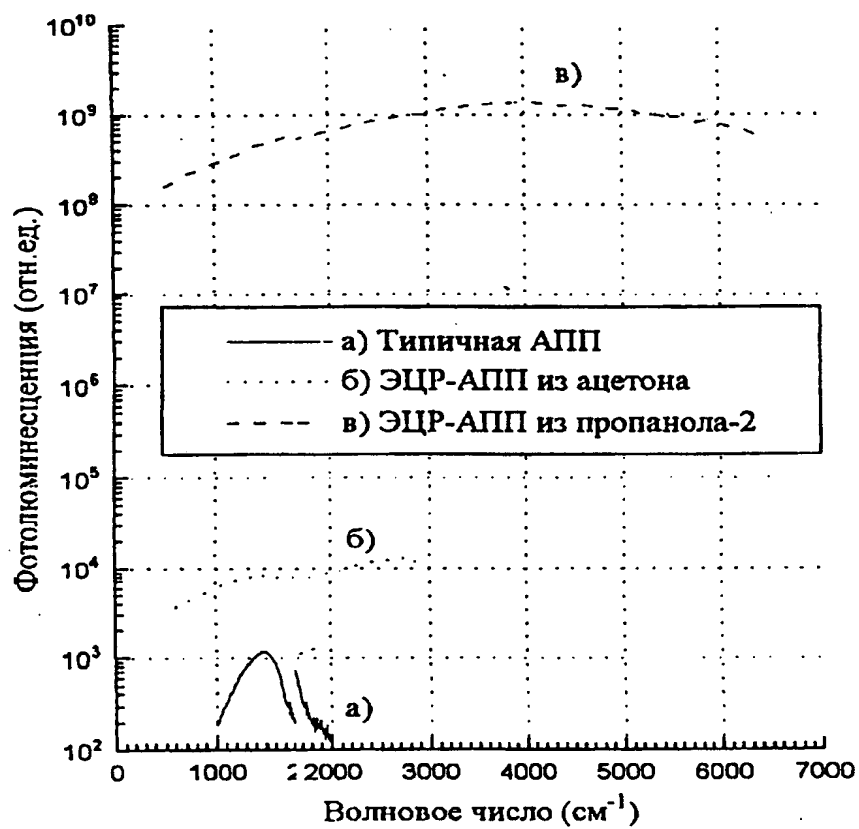
10. Пористый фильтрующий материал по п. 9, отличающийся тем, что в качестве пористой основы используют керамику.

11. Пористый фильтрующий материал по п. 9, отличающийся тем, что в качестве пористой основы используют металлокерамику.

12. Пористый фильтрующий материал по п. 9, отличающийся тем, что в качестве пористой основы используют минеральную керамику.

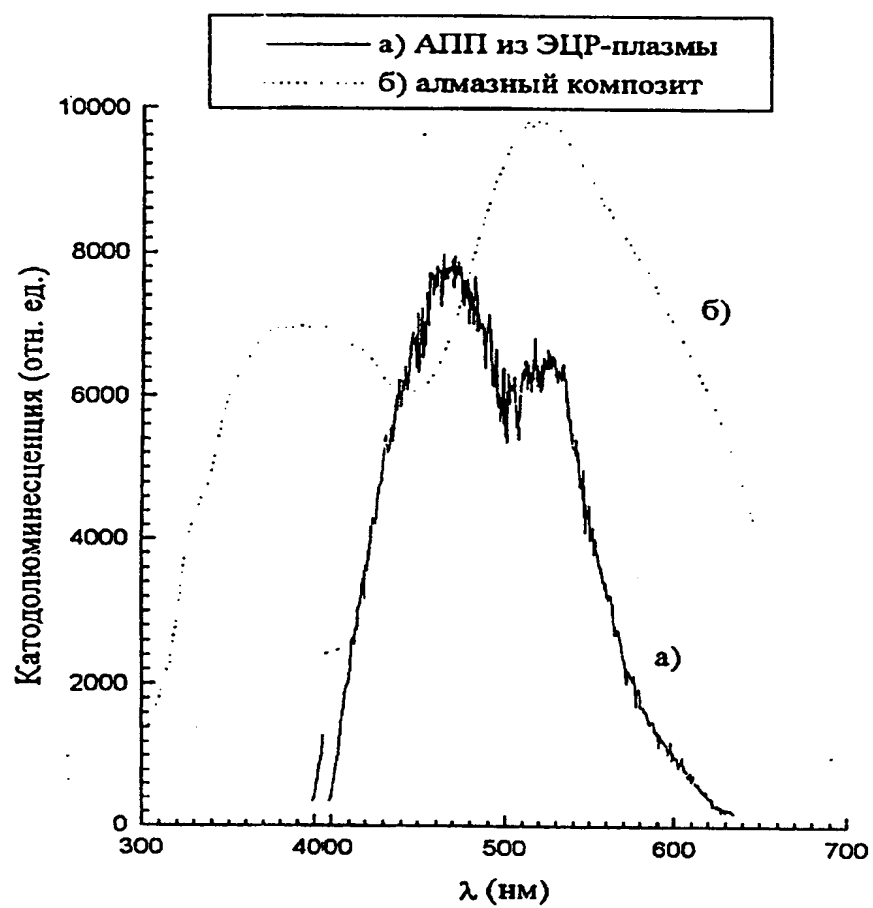
13. Пористый фильтрующий материал по п. 9, отличающийся тем, что в качестве пористой основы используют целлюлозный и/или целлюлозосодержащий материал.

1/6



Фиг. 1.

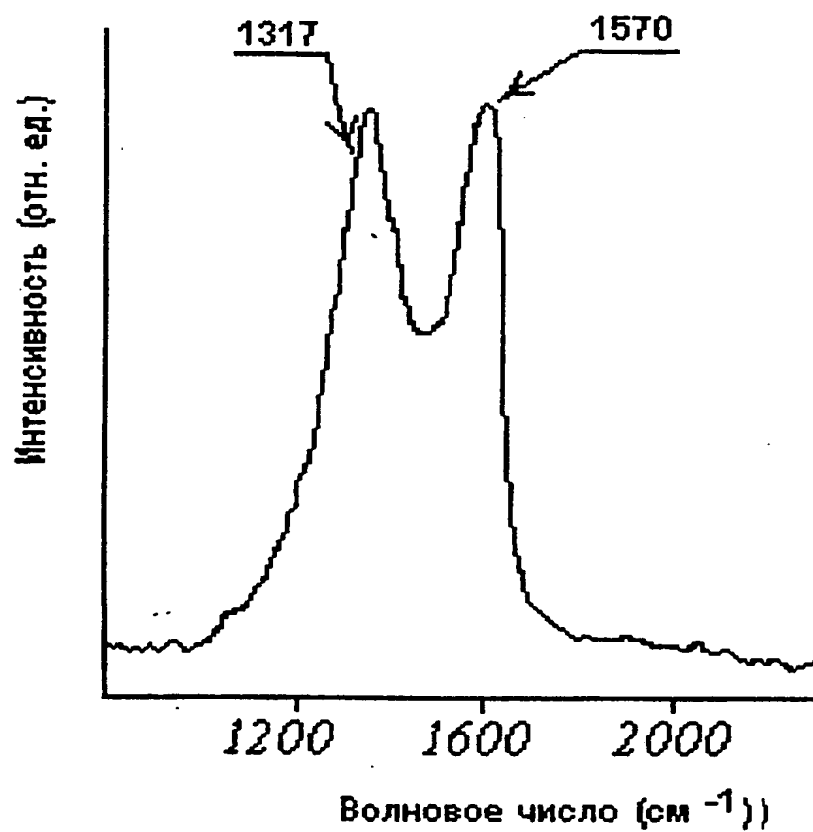
2/6



Фиг. 2.

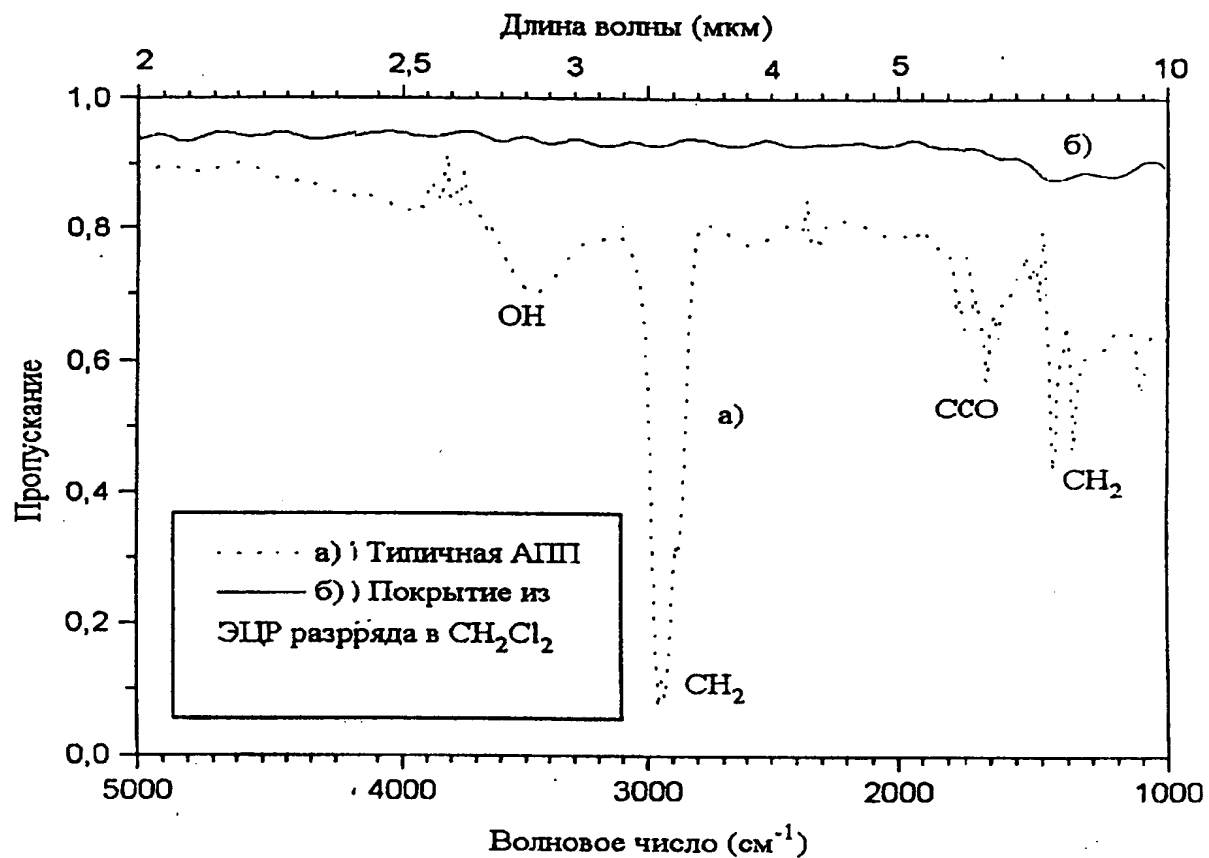
5

3/6



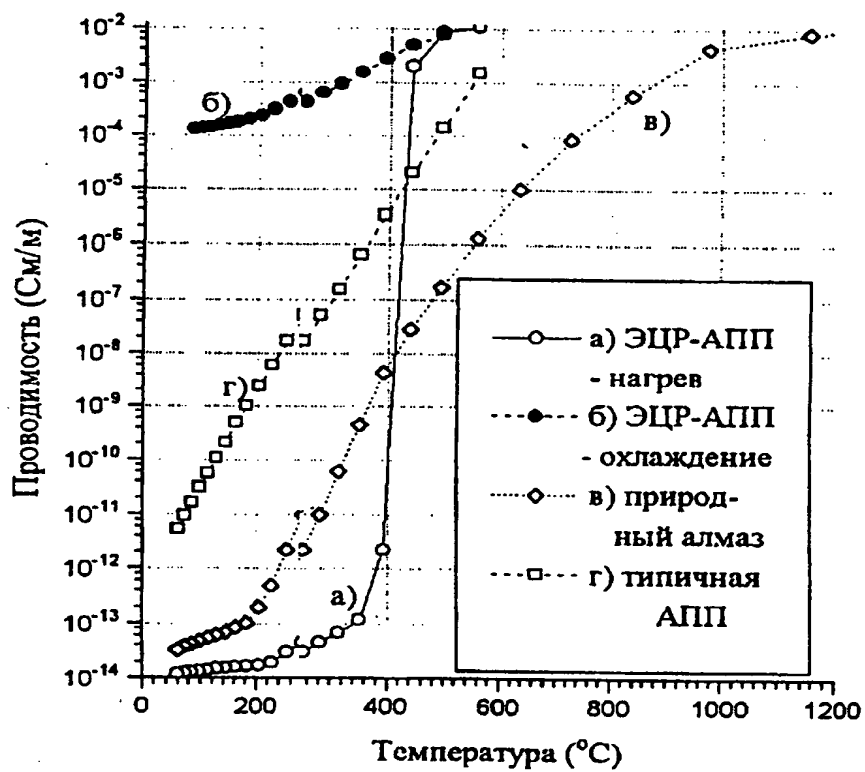
Фиг. 3.

4/6



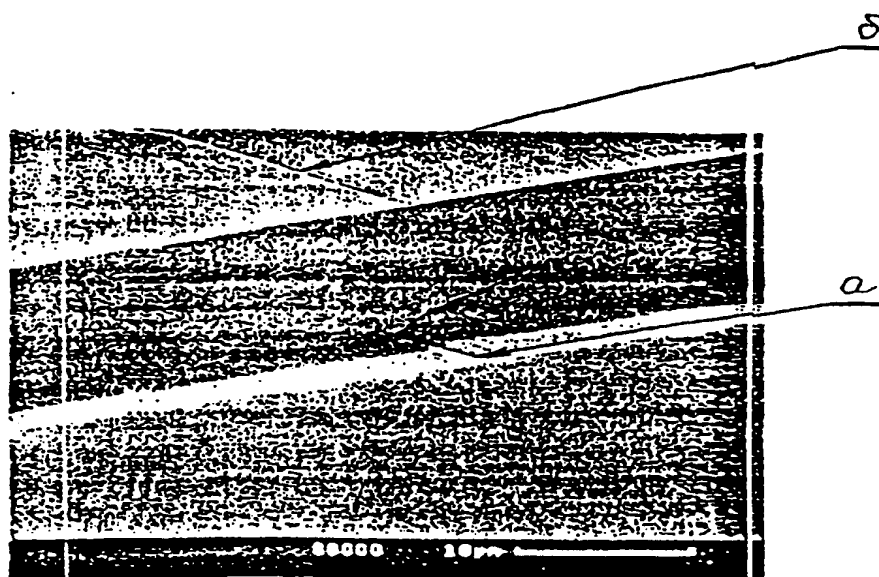
Фиг. 4.

5/6



Фиг. 5.

5.



Фиг. 6.

INTERNATIONAL : SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 97/00172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C01B 31/06, C23C 16/26, B05D 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C01B 31/06, C23C 16/26, 16/50.0, B05D 3/06, H01L 21/205, H05H 1/00, 1/30,

B01D 61/00, 61/14, 63/00, 67/000, 69/00, B01J 21/18, 33/00, 37/00, 37/025, 37/34

Documentation searched other than minimum a documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5039548 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) Aug. 13, 1991	1-8
A	US 5336533 A (RUXAM, INNC.) Aug. 9, 1994	1-8
A	BYLINKINA N.N. et al., THE Influence of low-energy MW ECR Plasma on the electrophysical properties of diamond-like carbon films. IN "Fullerenes and atomic clusters" the second International Workshop in Russia, book of abstracts, IWFA-95, St. Petersburg, Russia, June 19-24, 1995, p.57-58	1-8
A	US 5013579 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) May 7, 1991	1-13
A	US 5271971 A (GRYSTALLLUME) Dec. 21, 1993	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1997 (22.09..97)

Date of mailing of the international search report

23 October 1997 (23.10.97)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № :
PCT/RU 97/00172

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		
C01B 31/06, C23C 16/26, B05D 3/06		
Согласно международной патентной классификации (МПК-6)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-6		
C01B 31/06, C23C 16/26, 16/50, B05D 3/06, H01L 21/205, H05H 1/00, 1/30, B01D 61/00, 61/14, 63/00, 67/00, 69/00, B01J 21/18, 33/00, 37/00, 37/025, 37/34		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 5039548 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) Aug. 13, 1991	1-8
A	US 5336533 A (RUXAM, INNC.) Aug. 9, 1994	1-8
A	BYLINKINA N.N. et al., THE Influence of low-energy MW ECR Plasma on the electrophysical properties of diamond-like carbon films. IN "Fullerenes and atomic clusters" the second I International Workshop in Russia, book of abstracts, IWFAС-95, St.Petersburg, Russia, June 19-24, 1995, p.57-58	1-8
A	US 5013579 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) May 7, 1991	1-13
A	US 5271971 A (GRYSTALLUME) Dec. 21, 1993	1-13
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в в приложении		
* Особые категории ссылочных документов:		
"A" документ, определяющий общий уровень техники	"T" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"E" более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее	"X" документ, имеющий наиболее близкое к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень	
"O" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"Y" документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории	
"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска 22 сентября 1997 (22.09.97)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 23 октября 1997 (23.10.97)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Всероссийский научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо: Н.Кодиниц Телефон №: (095)240-5888	

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)